

51

Int. Cl. 2:

C 09 B 67/00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 27 57 815 A 1

11

# Offenlegungsschrift 27 57 815

21

Aktenzeichen:

P 27 57 815.0

22

Anmeldetag:

23. 12. 77

43

Offenlegungstag:

28. 6. 79

51

Unionspriorität:

22 33 31

54

Bezeichnung:

Leicht dispergierbares Alkaliblaupulver und Verfahren zu seiner Herstellung

71

Anmelder:

The Sherwin-Williams Co., Cleveland, Ohio (V.St.A.)

74

Vertreter:

Abitz, W., Dr.-Ing.; Morf, D., Dr.; Gritschneider, M., Dipl.-Phys.;  
Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Rees, Thomas C., Park Forest South; Flores, Robert J., Alsip;  
Ill. (V.St.A.)

DE 27 57 815 A 1

2757815

The Sherwin-Williams Company

74-2034

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Im wesentlichen wasserfreie, freifließende Alkaliblaupigmentzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmentteilchen mit mindestens einem in wäßrigem Alkali löslichen organischen Dispersionsmittel der anionischen Klasse copräzipitiert sind, wobei das copräzipitierte Dispersionsmittel mindestens 8 Kohlenstoffatome enthält und wasserunlöslich ist, das copräzipitierte Gemisch aus Pigmentteilchen und Dispersionsmittel weiter mit einer wasserunlöslichen organischen, hydrophoben Ölphase in einer Menge vermischt wird, die ausreicht, die hydrophile Aggregation des Copräzipitats während des Trocknens durch Wasserentfernung wesentlich zu verringern.
2. Produkt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die copräzipitierten, organischen, anionischen Dispersionsmittel zwischen etwa 5 und etwa 20 Gew.% der Alkaliblaupigmentzusammensetzung darstellen.
3. Produkt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserunlösliche, hydrophobe Ölphase 2 bis 45 Gew.% der Alkaliblaupigmentzusammensetzung darstellt.
4. Produkt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkaliblaupigmentfeststoffe mindestens 50 Gew.%, die präzipitierten, organischen Dispersionsmittel zwischen etwa 5 und etwa 20 Gew.% und die hydrophobe Ölphase etwa 2 bis etwa 45 Gew.% der Pigmentzusammensetzung darstellen.
5. Produkt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Dispersionsmittel wasserunlösliche Seifensäuren enthalten, ausgewählt aus der Gruppe Kolophonium bzw. Harz, hydriertes Kolophonium bzw. Harz, pflanzliche Ölfettsäuren und sulfatierte pflanzliche Öle.

- 1 -

889826/0364

ORIGINAL INSPECTED

74-2034

6. Produkt nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Dispersionsmittel Tallölfettsäuren enthalten.
7. Produkt nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Dispersionsmittel Harz- bzw. Kolophonium-fettsäuren enthalten.
8. Produkt nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Dispersionsmittel ein sulfatiertes Pflanzenöl in Säureform enthalten.
9. Produkt nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das sulfatierte Pflanzenöl in Säureform Turkey Red Oil ist.
10. Produkt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Dispersionsmittel den Polyoxyäthylenalkoholester von Phosphorsäuren enthält (bekannt als Gafac).
11. Produkt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein organisches Dispersionsmittel N-substituierte Aminosäuren (bekannt als Armeen Z) enthält.
12. Produkt nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Dispersionsmittel, das in den sauren Seifen vorhanden ist, ein Polyoxyäthylenalkoholester der Phosphorsäure ist.
13. Produkt nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Dispersionsmittel im wesentlichen Kolophoniumsäuren und die Polyoxyäthylenalkoholester von Phosphorsäuren enthalten.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkaliblaupigmentfeststoffe 50 bis 90 Gew.% des gesamten Endprodukts ausmachen.

15. Verfahren zur Herstellung einer leicht dispergierbaren, trockenen, freifließenden Alkaliblaupigmentzusammensetzung mit mindestens etwa 50% Pigmentfeststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein wasserlösliches, organisches Dispersionsmittel der anionischen Klasse zu einer wäßrigen alkalischen Lösung des Pigments zugibt, wobei der organische Molekülteil des Dispersionsmittels nach der Ansäuerung der Lösung ausfällt, das Alkaliblaupigment und das Dispersionsmittel durch Ansäuerung copräzipitiert, das Copräzipitat vor dem Trocknen bei einer Temperatur von etwa 60 bis etwa 120°C während einer Zeit, aber weniger als 60 Minuten bei einer Temperatur über 100°C, in der Wärme behandelt, anschließend an diese Copräzipitation zu der wasserfeuchten Masse eine Menge nicht über etwa 45 Gew.%, bezogen auf das Pigmentprodukt, einer wasserunlöslichen, organischen, hydrophoben Ölphase zugibt und trocknet und das Pigmentprodukt in im wesentlichen wasserfreiem Zustand gewinnt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das organische, anionische Dispersionsmittel etwa 5 bis etwa 20 Gew.%, bezogen auf die Alkaliblaupigmentzusammensetzung, ausmacht.

17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkaliblaupigmentfeststoffe mindestens 50 Gew.%, das präzipitierte, organische Dispersionsmittel etwa 5 bis 20 Gew.% und die hydrophobe Ölphase etwa 2 bis etwa 45 Gew.% der im wesentlichen wasserfreien Endpigmentzusammensetzung ausmachen.

-----

- 3 -

909826/0364

Patentanwälte  
Dr.-Ing. Walter Abitz  
Dr. Dieter R. Morf  
Dipl.-Phys. H. Entschneider  
8 München 86, Pienzenauerstr. 28

2757815

4

23. Dezember 1977  
74-2034

THE SHERWIN-WILLIAMS COMPANY  
Cleveland, Ohio, V.St.A.

---

Leicht dispergierbares Alkaliblaupulver und  
Verfahren zu seiner Herstellung

---

909826/0364

Die Erfindung betrifft ein leicht dispergierbares Pigmentprodukt des Alkaliblau-Typs und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Das erfindungsgemäße Alkaliblau behält die Farbstärke pro vorhandener Alkaliblaueinheit eines Direktfarbenproduktes bei, es enthält jedoch weniger Ölphase als eine Direktfarbe und ist ein freifließendes Pulver.

Das Pigment kann leicht in Ölharzsystemen, wie Druckfarben, Anstrichmitteln bzw. Farben, Kunststoffen u.ä., dispergiert werden und entwickelt einen überragenden Mahlfeinheitsgrad und eine im wesentlichen volle Farbstärke.

Das erfindungsgemäße Pigmentprodukt ist freifließend und enthält mindestens etwa 50 Gew.% Alkaliblaupigmentfeststoffe und bevorzugt mehr. Es ist mit mindestens einem organischen Dispersionsmittel der anionischen Klasse copräzipitiert, das mindestens 8 Kohlenstoffatome enthält. Das Dispersionsmittel ist in wässriger, alkalischer Lösung löslich und fällt daraus nach der Ansäuerung aus. Das copräzipitierte Pigment und die Dispersionssteilchen sind mit in einer Menge, die nicht über 45 Gew.-% der Pigmentfeststoffe liegt, einer dickflüssigen, wasserunlöslichen organischen hydrophoben Ölphase in bestimmter Entfernung voneinander fixiert.

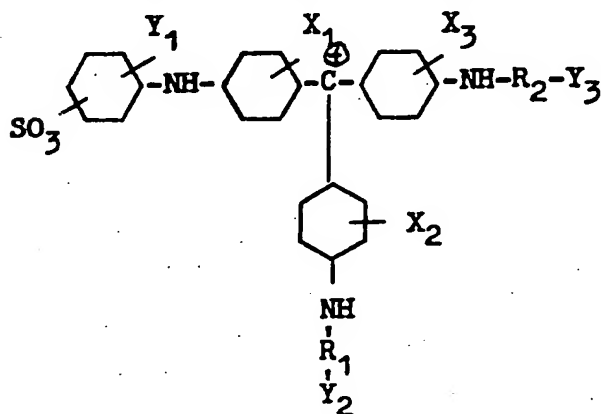
Das Produkt wird durch Bildung einer wässrigen Lösung in alkalischem Medium des definierten Dispersionsmittels und des Alkaliblaupigments und Copräzipitation der beiden Komponenten durch Ansäuerung hergestellt. Vor dem Trocknen des Copräzipitats und entweder vor oder nach der Zugabe einer Menge, aber nicht über 45 Gew.%, bezogen auf die Pigmentfeststoffe, einer lackartigen, hydrophoben Ölphase dazu wird die wasserhaltige Masse einer Wärmebehandlungsstufe bei einer Temperatur von etwa 60 bis etwa 120°C unterworfen, wobei die Erwärmungszeit etwas in Abhängigkeit von der Art der ausgewählten Dispersionsmittel variiert, aber unter 60 Minuten liegt, wenn die ausge-

74-2034

wählte Temperatur etwa 100°C beträgt. Durch die Wärmebehandlung werden die Stärke, die Farbe und der Dispersionsgrad des Pigmentproduktes verbessert.

Die Erfindung betrifft eine verbesserte Alkaliblaudispersion in im wesentlichen trockener Form, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie sehr leicht in organischen Bindemittelträgern für eine Vielzahl von Endverwendungen einschließlich Farben bzw. Anstrichen, Druckfarben, Kunststoffen, Kohlepapier usw., wo eine hohe wirksame Leistung des Farbstoffs für die Kosten des Endproduktes materiell ist, dispergiert werden kann.

Der Ausdruck "Alkaliblau" ist allgemein bekannt, und er wird in der vorliegenden Anmeldung so definiert und verwendet, daß er ein sulfoniertes, phenyliertes Rosanilin oder para-Rosanilin der allgemeinen Struktur



umfaßt, worin

$\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  Phenyl oder Wasserstoff bedeuten,

$\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$ ,  $\text{X}_3$  und  $\text{Y}_1$  Wasserstoff oder Alkylgruppen mit weniger als 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und

$\text{Y}_2$  und  $\text{Y}_3$  Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, wenn  $\text{R}_1$  bzw.  $\text{R}_2$  Phenyl bedeuten.

74-2034

In der normalerweise verwendeten technischen Form und insbesondere in der in den Beispielen für die Erläuterung verwendeten Form bedeuten  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  und  $Y_1$  Wasserstoff und  $Y_2$  und  $Y_3$  bedeuten Wasserstoff oder Phenyl. Von beachtlichem Interesse sind weiterhin die Alkaliblauprodukte, worin  $Y_1$ ,  $Y_2$  und  $Y_3$  Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

Wenn immer die wassernasse Aufschlammung oder der Preßkuchen eines organischen Pigments getrocknet wird, werden die einzelnen Teilchen darin fest miteinander zu harten, großen Agglomeraten verbunden bzw. zementiert. Dieses Material besitzt nur einen geringen Farbwert und muß wieder dispergiert werden. Die Menge an Dispersionsarbeit, die erforderlich ist, hängt ab von dem besonderen, verwendeten Pigment und von den Behandlungen, denen das Pigment vor dem Trocknen unterworfen wurde. Alkaliblau besitzt die Neigung, stärker als die meisten Pigmente zu agglomerieren, und ist extrem schwierig wiederzudispersieren, vermutlich bedingt durch die Polarität des Pigments der hydrophilen Gruppen im Molekül, seine innere Salzstruktur, die Gelegenheit für Wasserstoffbindungen an die Oberfläche und ebenfalls seine extrem kleine primäre Teilchengröße (etwa 100 Angström-Einheiten im Durchmesser).

Alkaliblau ist allgemein als hartes Texturpigment bekannt, das schwierig in flüssigen Trägervehikeln bzw. flüssigen Trägern zu dispergieren ist. Aus diesem Grund wurde Alkaliblau im Handel hauptsächlich als Direktfarbe (flush color) verwendet. Auf dem Direktfarbengebiet wird das geschlagene Pigment in seinem primären Zustand in einer wässrigen Trägerphase von dem wasserfeuchten in ein ölflechtes Produkt überführt, wobei es niemals durch eine Trocknungsstufe hindurchgeht, wo die Agglomeration der ursprünglich hochdispergierten, primären Pigmentteilchen stattfindet, wodurch die nachfolgende Dispersion zu einem ähnlichen Teilungszustand praktisch unmöglich wird. Diese



74-2034

Agglomeration oder die Verkittung bzw. Zementierung der Teilchen wird manchmal als hydrophile Aggregation bezeichnet. Bei den besten Bedingungen gehen etwa 20% des Farbwerts oder der Farbstärke bei der Erzeugung eines trockenen Alkaliblaupigments verloren, verglichen mit der Verwendung von Alkaliblau als Direktfarbstoff.

Direktfarben sind keine vollständige Antwort, wenn die Menge an Pigment, die vorhanden ist, in der Größenordnung von 40 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge, liegt und der Farbersteller bzw. Druckfarbenhersteller ist z.B. durch die Natur des 60% in der Direktfarbe vorhandenen Trägers bei der Erzeugung der Farbfestigkeit, der Viskosität und der Haftung wie auch durch die Verträglichkeit mit anderen Farbträgern für eine Vielzahl von Endverwendungen beschränkt. Nicht nur wird die Qualität des Trägers fixiert bzw. festgelegt, sondern seine Mengen ebenso. Es ist eine starke Nachfrage vorhanden, aber keine zufriedenstellende Liefermöglichkeit für ein im wesentlichen trockenes, freifließendes, nichtkohäsives Alkaliblaupulver, das die derzeitigen vielen technischen Erfordernisse erfüllt, insbesondere leicht dispergierbar ist.

Der Ausdruck "leicht dispergierbar", wie er in der vorliegenden Anmeldung definiert wird, bedeutet, daß das trockene Pigmentprodukt mit einem einzigen Durchgang durch eine Dreiwalzenmühle (anschließend nach einer geeigneten Vormischstufe) ausreichend gemahlen werden kann, während es eine Farbstärke entwickelt, die im wesentlichen gleich oder größer ist als die eines Direktfarbstoffs aus dem gleichen Pigment mit dem gleichen echten Pigmentgehalt. Bei der wichtigsten Anwendung des Alkaliblaus - der des Tönens bzw. Färbens von Schwarzfarben bzw. Tinten bzw. Tuschen - bedeutet "leichte Dispergierbarkeit", daß die Farbe gleich oder besser als eine gute Qualität von trockenem Ruß bzw. Druckerschwärze dispergiert werden kann und im wesentlichen den gleichen oder einen besse-

ren Farbe- bzw. Tönungswert wie ein Aufschwemmen des gleichen Pigments bzw. ein Direktfärben des gleichen Pigments mit dem gleichen echten Pigmentgehalt ergibt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen leicht dispergierbaren, trockenen Alkaliblaufarbstoff zu erzeugen, der zufriedenstellend in Farbsystemen auf der Grundlage von Ölharz oder organischen Lösungsmitteln unter Erzeugen eines Produktes mit Farbstärke dispergiert werden kann, wobei das Vermahlen und die anderen Pigmenteigenschaften im wesentlichen gleich oder besser sind als die ähnlicher Produkte, die durch ein Schwimmen bzw. Ausfließen bzw. Direktfärben des gleichen Pigments mit dem gleichen wahren Pigmentgehalt erhalten werden.

Erfindungsgemäß soll ein trockener, leicht dispergierbarer Alkaliblaufarbstoff erzeugt werden, der in Farbsystemen auf der Grundlage von Ölharz oder organischen Lösungsmitteln zusammen mit Rußpigment dispergiert werden kann, wobei nicht mehr Dispersionsarbeit aufgewendet wird, als sie für die Dispersion des Rußes allein erforderlich wäre. Dabei soll eine schwarze Farbe bzw. Tinte bzw. Tusche mit im wesentlichen gleicher oder besserer Tiefschwarzfärbung, Mahl- und anderen Farbeigenschaften, verglichen mit einer schwarzen Farbe bzw. Tinte bzw. Tusche, die durch Direktfärben des gleichen Pigments mit dem gleichen wahren Pigmentgehalt erhalten wird.

Erfindungsgemäß soll ein trockener, leicht dispergierbarer Alkaliblaufarbstoff erzeugt werden, der leicht in Kohlepapierfarbe bzw. -tinte, die entweder allein oder als Toner für Eisenblau- oder Rußpigmente verwendet wird, dispergierbar ist, und der im wesentlichen einen gleichen oder besseren Farbwert und andere Farbeigenschaften besitzt wie Kohlepapier-

farbe bzw. -tinte, die durch Ausfließen bzw. Direktfärben des gleichen Pigments mit dem gleichen wahren Pigmentgehalt erzeugt wird.

Das verbesserte erfindungsgemäße Alkaliblaupigment zeichnet sich durch seine leichte Dispersionsfähigkeit aus, und es wird erzeugt, indem man den frisch präzipitierten und gewaschenen Farbstoff in saurem Zustand in einem wäßrigen Alkalibad unter Bildung einer Lösung auflöst.

Zu dieser Lösung gibt man beispielsweise etwa 5 bis 20%, bezogen auf die festen Farbstoffprodukte in Lösung, einer oder mehrerer organischer Dispersions Säuren als Alkaliseife oder als Salz einer Klasse, deren Säureform in Wasser unlöslich ist. Diese Säuren sind bevorzugt solche, die für das Pigment, während es in anionischen, neutralisierten Formen vorliegt, Dispersionsmittel sind und die 8 oder mehr Kohlenstoffatome in ihrer Dispersionsstruktur enthalten. Überlegene Ergebnisse werden mit einigen Säuren erreicht, wenn sie mit oberflächenaktiven Mitteln oder Dispersionsmitteln vermischt werden, die Ester der Phosphorsäure mit Polyoxyäthylenalkoholen sind, wie solche, die von GAF Corp. unter dem Warenzeichen "GAFAC." verkauft werden. Beispiele solcher Säuren sind Kolophonium bzw. Harzsäuren und modifiziertes Kolophonium bzw. Harzsäuren und Turkey Red Oil. Andere Säuren, z.B. Armeen Z (eine N-substituierte Aminosäure, hergestellt von Armac Corp.), wirken gleich gut mit oder ohne GAFAC.

Nachdem alle Komponenten gelöst sind, werden die gelösten Farbstoff-Feststoffe und organischen Dispersionsmittel gemeinsam copräzipitiert oder geschlagen unter Zugabe einer Mineralsäure. Obgleich die ausgefällten, ursprünglichen Pigmentteilchen vor der Weiterverarbeitung filtriert und gewaschen werden können, erhält man Produkte guter Qualität, indem man direkt zu dem frisch ausgefällten Alkaliblaupigment und Disper-

sionsmittel eine Menge einer wasserunlöslichen, hydrophoben Ölphase, normalerweise mit einer dickflüssigen Qualität, zugeibt.

Die Auswahl der hydrophoben Ölphase, die zugegeben wird, hängt hauptsächlich von der Endverwendung ab. Am häufigsten liegt die dickflüssige, hydrophobe Ölphase als Lack vor, entweder als natürliche Öle und Harze oder synthetischen Ursprungs. Wenn ein natürlicher Lack bzw. Firnis (diese Ausdrücke werden in der vorliegenden Anmeldung synonym verwendet) verwendet wird, kann die Harzphase Kolophonium bzw. Terpentinharz bzw. Harzkolophoniumester bzw. ein Harzeester, hydriertes Kolophonium bzw. hydriertes Harz, trocknendes oder semi-trocknendes Öl sein. Wenn ein synthetisches Harz verwendet wird, kann das Harz ein Alkyd-, Kumaron-Inden-, Phenol-, Kohlenwasserstoff-, Acrylharz usw. sein und es kann mit einem gesättigten oder ungesättigten trocknenden oder semi-trocknenden oder nichttrocknenden Öl gestreckt oder modifiziert sein. Oft kann die hydrophobe Ölphase ein Mineralöl mit einem ausgewählten Viskositätsbereich sein. Das Harz oder das Öl kann ebenfalls mit einem nichtflüchtigen organischen Lösungsmittel gestreckt sein. Physikalisch ist die hydrophobe Ölphase bei 100°C eine Flüssigkeit, die im wesentlichen in dem System, in dem die Farbe verwendet wird, löslich ist und die im wesentlichen in Wasser unlöslich ist und nicht flüchtig ist. Obgleich einige hydrophobe Materialien, wie sie oben allgemein aufgeführt wurden, gegenüber anderen bevorzugt sind, hängt ihre Bevorzugung und Auswahl von der Endverwendung der fertigen, Alkaliblau enthaltenden Zusammensetzung ab. Die genaue Natur der hydrophoben Ölphase ist für ihren Hauptzweck und ihre erfindungsgemäße Funktion nicht besonders kritisch; sie muß hauptsächlich als Träger für die Alkaliblaupigmentteilchen wirken und sie während der Wasserentfernung, der Herstellung, des Transports und der Lagerung getrennt halten, so daß die natürlichen Kräfte keine nachteilige Aggregation des ursprünglich dispersen

74-2034

2757816

Zustands der einzelnen Teile, die ursprünglich erhalten wurden, die durch Ansäuerung aus ihrer Verbindung mit dem Alkali nach der Wassereinführung

Die Menge an hydrophober Ölphase wird in einem Bereich bzw. einer Menge von etwa 2 bis etwa 45 Gew.%, bezogen auf das Alkaliblaupigmentprodukt, variieren. Am oberen Ende des Bereichs wird in dem Konzentrat offensichtlich eine geringere Färbung erhalten, und die Freiheit bei der Verarbeitung ist beschränkt.

Werden die Dispersionsmittel, nämlich die organischen Säuren, zur Copräzipitation in höheren Gehalten verwendet, dann kann die Menge an hydrophober Ölphase im allgemeinen verringert werden, wodurch die Festigkeit bzw. Stärke der trockenen Farbstoffendprodukte erhöht wird. Wird jedoch zu viel Dispersionsmittel über etwa 20%, bezogen auf das Gewicht des Gesamtproduktes, verwendet, so werden die Druckfarbeneigenschaften nachteilig beeinflusst. In den folgenden Beispielen werden verschiedene Variationen erläutert. Der Fachmann kann die Qualitäten und Mengen der hydrophoben Ölphase so variieren und auswählen, daß die spezifischen Zubereitungen für eine gegebene Endverwendung erfolgreich hergestellt werden können. Man sollte jedoch vorsichtig sein und darauf achten, daß die Menge an hydrophober Ölphase nicht ausreichend ist, um ein kohäsives, nichtfließendes Endprodukt zu erzeugen, das für viele Anwendungen ungeeignet ist.

Die nützlichen Dispersionsmittel, nämlich die organischen Säuren, die mit dem Alkaliblaupigment nach der Ansäuerung copräzipitiert werden und die oben erläutert wurden, können allgemein durch die folgenden Eigenschaften definiert werden. Sie müssen in wäßrigem Alkali löslich sein, sie dürfen durch dieses jedoch nicht zersetzt werden, sie müssen in Wasser und

verdünnten Mineralsäuren unlöslich sein, sie dürfen mit dem Pigment nicht reagieren und dürfen im wesentlichen nicht flüchtig sein. Bevorzugt sind sie für das Pigment in seinen neutralisierten, anionischen Formen Dispersionsmittel. Sie können entweder dem Typ der rein natürlichen oberflächenaktiven Mittel oder Dispersionsmittel angehören, wie den aliphatischen Fettsäuren mit etwa 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Länge, oder es können Kolophonium- bzw. Harzsäuren sein oder es können modifizierte Versionen dieser oder anderer natürlicher Öle oder Säuren sein, wie sulfatiertes Rizinus(pflanzliches)öl (Turkey Red Oil), sulfonierte Fettsäuren und Disäuren oder modifizierte Kolophonium- bzw. Harzsäuren, wie hydriertes Harz bzw. Kolophonium, dimerisiertes oder polymerisiertes Kolophonium bzw. Harz und Kolophonium- bzw. Harzester, mit der einzigen Beschränkung, daß ihre Säurezahl hoch genug ist, so daß die Auflösung in wässrigem Alkali möglich wird. Eine weitere breite Kategorie organischer Säuren, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, sind die synthetischen Säuren. Besonders geeignete Beispiele sind N-substituierte Aminosäuren, z. B. Armeen Z. Eine weitere, sehr nützliche Klasse sind die Ester der Phosphorsäure mit Polyoxyäthylenalkoholen, z.B. die Gafac-Verbindungen. Diese Phosphorsäureester werden durch Mineralsäuren vermutlich zu den freien Polyoxyäthylenalkoholen und Phosphorsäure zersetzt. Dies beeinflusst ihre Funktion als Copräzipitationsmittel bei der vorliegenden Erfindung jedoch nicht. Es wurde gefunden, daß, wenn man den freien Polyoxyäthylenalkohol selbst für das Gafac substituiert, indem man ihn in wässriger Alkalilösung des Pigments oder in Mineralsäure vor der Präzipitation emulgiert, man nicht die gleiche Wirkung bei der Dispergierbarkeit des Produktes erhält als mit dem Gafac-Ester. Die Copräzipitationskomponenten müssen in der alkalischen Pigmentlösung vor der Präzipitation löslich sein.

Der Alkaliblauniederschlag, der oben beschrieben wurde, liegt als feinverteiltes Pigment, innigst vermischt mit einer oder

mehreren organischen Säuren oder dem säurehydrolysierten Rückstand dieser Säuren, vor, die mit dem Pigment copräzipitiert wurden. Das Copräzipitat ist noch durch die ursprüngliche wäßrige Phase wasserfeucht und besitzt nun einen sauren pH anstelle eines alkalischen pH-Werts. Die wasserunlösliche, organische, hydrophobe Ölphase wird zugegeben und schnell und heftig mit der wäßrigen Aufschlämmung vermischt, so daß die Pigmentteilchen in der hydrophoben Ölphase weiter dispergieren.

Die wäßrige, Pigment enthaltende Aufschlämmung wird anschließend einer Wärmebehandlung während einer Dauer und bei einer Temperatur unterworfen, die teilweise von der Auswahl der organischen Säure oder den Säuren, die zu der Pigmentdispersion, wie oben ausgeführt, zugegeben wurde(n), abhängen. Die Wärmebehandlung kann vor oder nach Einführung bzw. Einstellung der hydrophoben Ölphase durchgeführt werden, solange das vorhandene Wasser nicht entfernt wurde.

Durch die Wärmebehandlung wird die Qualität des Endfarbstoffs verbessert. Was während der Wärmebehandlungszeit geschieht, ist nicht vollständig bekannt. Photographien mit dem Elektronenmikroskop von Proben, die zu verschiedenen Zeiten während der Wärmebehandlung entfernt wurden, zeigen ein progressives "Abrunden" der scharfen Ecken oder Stellen der einzelnen Alkaliblaukristallite.

Diese "Stellen" sind vermutlich die Stellen, bei denen die Kristalle sonst beim Trocknen zusammenkleben bzw. aneinanderbacken. Man beobachtet in der Tat diese Art von Aggregation unter dem Elektronenmikroskop. Durch das Abrunden der Ecken wird nicht nur die Neigung, ein Aggregat zu bilden, verringert, sondern dies erleichtert auch ein vollständiges Überziehen der Pigmentteilchen mit der hydrophoben Ölphase, da solche vorhandenen Ecken und Kanten ein großes Hindernis

für einen verlängerten Kontaktwinkel bzw. für ein gutes Beschichten darstellen.

Man nimmt an, daß die Hauptfunktion der präzipitierten organischen Dispersionsäure bei der vorliegenden Erfindung darin besteht, die Pigmentteilchen gegenüber Wärme zu sensibilisieren. Eine Prüfung der periodisch während der Wärmebehandlung entnommenen, getrockneten Proben zeigt, daß das Alkaliblaupigment, das mit einer oder mehreren der oben beschriebenen Säuren mit oder ohne zugefügte hydrophobe Ölphase behandelt wurde, seine Farbstärke wesentlich schneller erhöht und auf einen höheren maximalen Stärkewert als ein nicht auf diese Weise behandeltes Alkaliblaupigment. Ähnlich kann ein Pigment, das mit einer oder mehreren der organischen Dispersionsäuren behandelt wurde, während des Erwärmens wesentlich leichter dispergiert werden, und der maximale Dispersionsgrad wird wesentlich schneller erreicht als bei nichtbehandeltem Pigment. Eine weitere Funktion der copräzipitierten organischen Säure kann die sein, daß sie zum Zeitpunkt der Bildung der Kristalle als Dispersionsmittel wirkt. Die Anmelderin will sich jedoch nicht auf irgendeine Theorie beschränken.

Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop zeigen weiterhin, daß die Alkaliblaukristallite Schichten beim verlängerten Erhitzen bilden (länger als das für eine optimale Farbentwicklung erforderliche Erhitzen) und daß durch Stickstoffadsorptionsmessungen eine daraus folgende Verkleinerung der Oberfläche beobachtet wird. Dies kann für das Abfallen der Farbstärke verantwortlich sein, das man oft beim verlängerten Erhitzen beobachtet, und daraus folgt, daß es am besten ist, die Wärmebehandlungszeit mit der besonderen verwendeten organischen Säure abzustimmen. Schließlich zeigen Untersuchungen am optischen Mikroskop, daß die einzelnen Pigmentteilchen kleiner und kleiner werden bei längerer Wärmebehandlung, bis



alle, mit Ausnahme einiger weniger die Auflösungsgrenze des optischen Mikroskops in ihrer Größe erreicht haben. 2757815

Man nimmt an, daß die hydrophobe Ölphase die normale Aggregation der Pigmentteilchen während des Trocknens verhindert, indem sie die Grenzfläche zwischen dem Wasser und dem Pigment mit relativ hoher Energie durch eine Grenzfläche zwischen Pigment und Öl mit relativ niedriger Energie ersetzt und somit verhindert, daß die Teilchen sich einander ausreichend nähern, so daß intermolekulare Kräfte, wie van der Waalsche Kräfte, und Wasserstoffbindungen wirksam werden und sie miteinander verbinden.

Eine Kombination der beiden Behandlungen - die Copräzipitation mit der organischen Dispersionssäure und das Beschichten mit hydrophobem Öl - scheint eine synergistische und größere Wirkung zu ergeben als eine Behandlung allein. Wie oben ausgeführt, werden die gebildeten Pigmentkristallecken durch das Erhitzen abgerundet, was durch den Einschluß der organischen Säure bei der Copräzipitationsstufe beschleunigt wird. Dadurch wird das Beschichten der Pigmente durch die Ölphase erleichtert, und dies kann für die beobachtete synergistische Wirkung verantwortlich sein. Diese Wirkung wird nicht erhalten, wenn man einfach das organische Dispersionsmittel in der Ölphase auflöst. Man hat gefunden, daß ö unlösliche organische Dispersionsmittel in einigen Fällen sehr gut wirken.

Es wurde gezeigt, daß ein Pigment, das mit einem Gemisch aus organischen Dispersionssäuren, wie oben beschrieben, copräzipitiert wurde, das aber nicht mit einer hydrophoben Ölphase beschichtet wurde, eine wesentlich schlechtere Dispersionsfähigkeit und Festigkeit zeigt als eins, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugt wurde. Ähnlich zeigt ein Pigment, das nicht mit einer organischen Säure copräzipitiert wurde, das aber mit einer hydrophoben Ölphase behandelt wurde, ebenfalls eine wesentlich schlechtere Dispersionsfähigkeit

als ein erfindungsgemäß hergestelltes Pigment. Keines der oben erwähnten Pigmente kann als "leicht dispergierbar" in dem Sinne, in dem dieser Ausdruck in der vorliegenden Anmeldung verwendet wird, bezeichnet werden.

Die Wärmebehandlung besteht normalerweise darin, daß man das präzipitierte Pigment in wäßriger Aufschlämmung vor oder nach der Zugabe der hydrophoben Ölphase und vor oder nach der Filtration der Aufschlämmung, um sie zu konzentrieren (aber vor dem Trocknen), auf eine Temperatur zwischen 60 und 120°C während einer Zeit von 0 bis 90 min, beginnend zu dem Zeitpunkt, wo die Aufschlämmung die angegebene Temperatur erreicht, erhitzt. Bevorzugt liegt die Temperatur zwischen 70 und 100°C und die Zeit zwischen 5 und 60 min. Gegen Ende der Wärmebehandlungszeit wird die Temperatur unter den Wert, der bei der Wärmebehandlung verwendet wurde, erniedrigt, indem man mit Kühlwasser kühlt bzw. überflutet oder durch andere geeignete Maßnahmen kühlt. Bevorzugt sind die Zeiten, während der die Temperatur auf den gewünschten Wert erhöht und während der sie erniedrigt wird, so kurz wie möglich.

Nach der Wärmebehandlung kann man irgendeine Art von Trockenvorrichtung zur Entfernung des restlichen Wassers verwenden. Normalerweise bleiben etwa 0,5 bis 5,0% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Endpigmentproduktes, assoziiert mit den Teilchen; dies ist in sich selbst nicht kritisch, ausgenommen im Hinblick auf die Endverwendung. Durch ein Sprühtrocknen ist es nicht erforderlich, anschließend eine Pulverisierungsstufe durchzuführen, und daher ist diese Verfahrensart bevorzugt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Sofern nicht anders angegeben, sind in den Beispielen alle Teile durch das Gewicht und alle Temperaturen in °C ausgedrückt.

74-2034

B e i s p i e l 1

571 Teile eines 35%igen wäßrigen Preßkuchens aus Alkaliblau (200 Teile Farbstoff), der hauptsächlich Triphenyl-p-rosanilin-monosulfonsäure enthält, werden mit 600 Teilen Wasser und 29,4 Teilen Natriumhydroxid gerührt. Die Aufschlammung wird auf 100° erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten, bis die blaue Farbe verschwunden ist und sich eine rötlichbraune Lösung gebildet hat. Dann wird mit Wasser auf 75° gekühlt. Zu diesem Zeitpunkt werden die folgenden Materialien zugegeben:

14,7 Teile Turkey Red Oil (100% aktiv)

7,5 Teile Gafac RS-610 (ein Diester eines substituierten polyoxyäthylierten Alkohols und Phosphorsäure, hergestellt von GAF Company)

Gemisch A

Die Lösung wird 10 min gerührt und dann in eine Lösung aus 28,2 Teilen Chlorwasserstoffsäure (100%ig) in 850 Teilen Wasser zur Ausfällung des Farbstoffs gegeben. Zu der ausgefällten Aufschlammung gibt man nun 41,1 Teile Ölharzträger bzw. -vehikel der folgenden Zusammensetzung:

88,0% naphthenisches Mineralöl

10,0% synthetisches Copalharz

2,0% Sojaöl, modifiziert mit Phthalalkyd bzw. phthalischem Alkyd

Gemisch B  
(hoher Ölgehalt)

Die Aufschlammung wird 15 min gerührt, auf 95° im Verlauf von 22 min erhitzt, 4 min bei 95° gehalten und mit Wasser auf 65° gekühlt. Die Aufschlammung wird filtriert, salzfrei gewaschen und 24 h bei 70° getrocknet. Man erhält 250 Teile eines intensiven blauen Pigments mit einem Alkaliblaugehalt von 76%. Dieses Material kann leicht in einer Druckfarbe bzw. Tinte dispergiert werden, wobei die in der folgenden Tabelle I aufgeführten Eigenschaften beobachtet werden.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Gemisch A aus 14,7 Teilen wasserweißem Holzharz bzw. -kolophonium und 7,5 Teilen Gafac RS-610 besteht, die Aufschlammung während 14 min auf 95° erhitzt und 18 min bei 95° gehalten wird. Die Ausbeute beträgt 256 Teile Pigment, das 76% Alkaliblau enthält und leicht in eine Druckfarbe mit den in Tabelle I aufgeführten Ergebnissen eingearbeitet werden kann.

Beispiel 3

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Gemisch A aus 22,2 Teilen Armeen Z (eine N-substituierte Aminosäure von Armak & Co.) besteht, die Aufschlammung 13 min auf 95° erhitzt und 7 min bei 95° gehalten wird. Man erhält 253 Teile Pigment, das 76% Alkaliblau enthält, das sehr leicht in einer Druckfarbe mit den in Tabelle I aufgeführten Ergebnissen dispergiert werden kann.

Beispiel 4

In diesem Beispiel wird die Verwendung eines Copräzipitans erläutert, das in dem bei dem Gemisch B verwendeten Ölharzträger unlöslich ist.

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Gemisch A aus 7,5 Teilen Gafac RS-610 und 14,7 Teilen Unirez 7730-D (ein modifiziertes Kolophonium bzw. Harz, hergestellt von Union Camp Corp.) besteht, die Aufschlammung 20 min auf 95° erhitzt und 20 min bei 95° gehalten wird. Man erhält 249 Teile Pigment, das 76% Alkaliblau enthält und das sehr leicht in einer Druckfarbe mit den in Tabelle I aufgeführten Ergebnissen dispergiert werden kann.

74-2034

2757815

Beispiel 5

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Gemisch A aus 22,2 Teilen Turkey Red Oil (100% aktiv) besteht, die Aufschlammung 18 min auf 95° erhitzt und 11 min bei dieser Temperatur gehalten wird. Man erhält 252 Teile 76%igen Pigments; die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Beispiel 6

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Gemisch A aus 22,2 Teilen Gafac RS-610 besteht, die Aufschlammung 12 min auf 95° erhitzt und 14 min bei dieser Temperatur gehalten wird. Man erhält 250 Teile 76%iges Pigment; die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Beispiel 7

In diesem Beispiel wird die Verwendung eines Copräzipitans erläutert, von dem nicht bekannt ist, daß es für das Pigment ein Dispersionsmittel ist.

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Gemisch A aus 22,2 Teilen 2-Naphthoesäure besteht, die Aufschlammung 18 min auf 95° erhitzt und 26 min bei dieser Temperatur gehalten wird. Man erhält 254 Teile 76%iges Pigment, das leicht in einer Druckfarbe unter guter Zerkleinerung dispergiert werden kann, bei dem jedoch die Stärke schlecht ist; die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Beispiel 8

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Gemisch A 7,5 Teile Gafac RS-710 (Produkt der GAF Company, das dem Gafac RS-610 ähnlich ist) und 14,7 Teile Armeen Z enthält, die Aufschlammung 10 min auf 95° erhitzt und 15 min bei 95° gehalten wird. Man erhält 255 Teile 76%iges Pigment; die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

74-2034

2757815

Beispiel 9

In diesem Beispiel wird die Verwendung eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels erläutert, von dem bekannt ist, daß es für Alkaliblau ein Dispersionshilfsmittel ist, das jedoch von wäbrigem Natriumhydroxid nicht solubilisiert wird und das nicht in Säureform copräzipitiert werden kann.

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Gemisch A 22,2 Teile Igepal CO-630 (ein oberflächenaktives Mittel des Polyoxyäthylenalkohol-Typs, hergestellt von GAF Company) enthält, die Aufschlammung 14 min auf 95° erhitzt und 8 min bei dieser Temperatur gehalten wird. Man erhält 251 Teile 76%iges Pigment, das recht leicht zu einer Druckfarbe dispergiert werden kann, das aber ein relativ schlechtere Zerkleinerung zeigt; die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Beispiel 10

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Gemisch B 67,7 Teile eines Gemisches aus 50% Copalharz und 50% 535° Öl enthält (die Erwärmungszeiten und das Gemisch A sind gleich). Die Ausbeute beträgt 268 Teile 69%iges Pigment; die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Beispiel 11

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Gemisch B 67,7 Teile eines 100%igen leinsamenmodifizierten Alkyds (das von Lawter Chemical Company unter dem Warenzeichen "Solvar" vertrieben wird) mit niedriger Viskosität (6000 cP) enthält. Die Ausbeute beträgt 279 Teile 69%iges Pigment; die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Beispiel 12

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Gemisch B 60,9 Teile Solvar und 6,7 Teile synthetisches Copalharz

74-2034

enthält. Die Ausbeute beträgt 277 Teile 69%iges Pigment; die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Beispiel 13

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Gemisch B aus 33,8 Teilen Neville LS-1035 (ein Kumaron-Inden-Harz, hergestellt von Neville Chemical Company) Kohlenwasserstoffharz und 33,8 Teile 600° Öl besteht. Die Ausbeute beträgt 273 Teile 69%iges Pigment; die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Beispiel 14

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Gemisch B 41,1 Teile eines Gemisches aus Tallöl und Harz- bzw. Kolophoniumsäuren (Unitol R, ein Produkt der Union Camp Company) enthält. Die Ausbeute beträgt 252 Teile 76%iges Pigment; die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Beispiel 15

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Gemisch B nur 21,7 Teile des beschriebenen Ölharzträgers bzw. -vehikels enthält. Die Ausbeute beträgt 238 Teile 82%iges Pigment; die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Beispiel 16

In diesem Beispiel wird die Verwendung einer ungenügenden Menge an Copräzipitans erläutert.

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Gemisch A nur 7,3 Teile Gafac RS-610 und das Gemisch B 52,4 Teile eines Gemisches aus 50% Copalharz und 50% 535° Öl enthalten. Man erhält 240 Teile 77%iges Pigment, das mäßig leicht in

74-2034

Druckfarbe zu dispergieren ist; die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Beispiel 17

Beispiel 1 wird mit den folgenden Ausnahmen wiederholt: die geschlagene Aufschlämmung wird 4 min auf 95° erhitzt, bevor das Gemisch B zugegeben wird, das ebenfalls 3,0 Teile Octadecylamin-acetat enthält. 41,1 Teile Gemisch B werden zugefügt. Die Gesamtzeit bei 95° beträgt 17 min. Man erhält 253 Teile 76%iges Pigment, das extrem leicht in einem Druckfarbenträger zu dispergieren ist; man erhält die in Tabelle I aufgeführten Ergebnisse.

Beispiel 18

In diesem Beispiel wird die Wirkung eines Ölharzträgers erläutert.

1500 Teile(auf Trockenbasis) rohe Alkaliblausulfonsäure werden als Preßkuchen mit 3500 Teilen Wasser in einen Rührtank zusammen mit 4000 Teilen Wasser und 200 Teilen Natriumhydroxid gegeben. Die Aufschlämmung wird zum Sieden erhitzt und auf 75° gekühlt. Zu diesem Zeitpunkt werden 55 Teile Gafac RS-610 und 105 Teile wasserweißes Holzkolophonium bzw. -harz, vorge löst in wäbrigem Natriumhydroxid, zugegeben. Die bernsteinfarbene Lösung wird nun in eine Lösung aus 800 Teilen 31%iger wäbriger Chlorwasserstoffsäure und 6000 Teilen Wasser laufen gelassen. Nach einer kurzen Rührzeit wird die Charge in zwei gleiche Teile geteilt.

Der Teil A wird mit 150 Teilen des in Beispiel 1 beschriebenen Ölharzträgers behandelt, 30 min auf 90° erhitzt, 15 min bei dieser Temperatur gehalten, auf 70° gekühlt, filtriert und sprühgetrocknet. Man erhält ein intensives, blaues Pigment, das zu 71% Alkaliblau ist. Es kann leicht in eine Druckfarbe



74-2034

unter Verwendung eines Prämischesverfahrens und zwei Durchgängen über eine Dreiwalzenmühle eingearbeitet werden, wobei man eine Farbe erhält, die 2% schwächer ist, verglichen mit einer Farbe, die aus einer Direktfarbe mit einem NPIRI-Mahlgrad von 0/0/0 erzeugt wird (NPIRI grind). Selbst nach nur einem Durchgang ist der Mahlgrad 0/0/10 hell (vergl. das folgende Beispiel 20 für die Erläuterung der NPIRI-Werte).

Der Teil B wird nicht mit Ölharzträger behandelt, sondern einfach 30 min auf 90° erhitzt, 20 min bei dieser Temperatur gehalten, auf 70° gekühlt, filtriert, gewaschen und sprühgetrocknet. Das Produkt ist ein 90%iges Pigment, das in eine Druckfarbe nach einer Vormischstufe und drei Durchgängen eingearbeitet werden kann, wobei man eine Druckfarbe erhält, die 10% schwächer ist als eine Druckfarbe, die einer Standarddirektfärbung bei gleicher echter Pigmentierung mit einem NPIRI-Mahlgrad von 0/0/10 leicht erzeugt wird. Werden nur zwei Durchgänge verwendet, so hat der NPIRI-Mahlgrad ein sehr schweres Teilchenfeld.

#### B e i s p i e l 19

500 g (1315 g Preßkuchen) rohes Alkaliblau (Trockenbasis) (Sulfonsäureform) werden mit 2500 g Wasser und 68,5 g Natriumhydroxid aufgeschlämmt. Man erhitzt zum Sieden. Nach 10 min wird eine Lösung aus 39,3 g Harz bzw. Kolophonium, 19,2 g Gafac RS-610 und 1,50 g Natriumhydroxid in 200 g Wasser zugegeben. Die bernsteinfarbene Alkaliblaulösung wird auf 80° gekühlt und dann kontinuierlich in ein 1 l Reaktionsgefäß mit einer Rate von 36 ccm/min gepumpt. Gleichzeitig werden in den Reaktor eine 5,2%ige HCl-Lösung und Leitungswasser mit 19,5 bzw. 50 ccm/min eingeleitet. Während der ganzen Zeit wird schnell gerührt. Andere Ausfällungsparameter sind:

74-2034

Verweilzeit	6,6 min
Verweilvolumen	700 ccm
Temperatur	$39,5 \pm 0,5^{\circ}$
pH	$1,31 \pm 0,01$

Alle Werte werden nach einer Gesamtgleichgewichtszeit von fünf Verweilzeiten (33,0 min) genommen. Der Abstrom aus der Ausfällung wird dann direkt in einem Vorerhitzer gepumpt, wo die Temperatur auf  $74^{\circ}$  erhöht wird. Danach wird "Solvar"-Alkyd in den Aufschlammungsstrom mit 100 g/min eingeleitet. Das Gemisch wird dann in einen Wärmebehandlungstank, der mit einem ausreichenden Rührer ausgerüstet ist, gepumpt. Nach der Gleichgewichtseinstellung für fünf Verweilzeiten sind die Parameter wie folgt:

Verweilzeit	20 min
Verweilvolumen	2100 ccm
Temperatur	$94,5 \pm 0,5^{\circ}$

Der Abstrom aus dem Wärmebehandlungsreaktor wird sofort mit einem Strom aus Wasser vermischt, der eine erniedrigte Temperatur von  $67 \pm 3^{\circ}$  besitzt, und in einem Tank gesammelt. Nach dem Versuch wird die Aufschlammung auf einem Büchnertrichter filtriert (die während der Gleichgewichtszeit erhaltene Aufschlammung wird verworfen). Dann wird salzfrei gewaschen und über Nacht bei  $70^{\circ}$  getrocknet. Man erhält insgesamt 175 g intensives Blaupigment mit einem Alkaliblaugehalt von 72,6%, das sehr leicht in einem Druckfarbenträger bzw. -vehikulum unter Bildung der in Tabelle I aufgeführten Ergebnisse dispergiert werden kann.

#### B e i s p i e l 20

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß der Farbstoff aus 600 Teilen eines 33%igen wäßrigen Preßkuchens von Alkaliblau besteht, wobei ein Teil der äußeren Phenylringe

74-2034

mit einer Methylgruppe substituiert ist, indem man einen Teil des Anilins durch Toluidine bei der Herstellung ersetzt (200 Teile Farbstoff), und daß das Gemisch A aus 14,7 Teilen Wasser, weißem Holzkolophonium bzw. -harz und 7,5 Teilen Gafac RS-610 besteht. Man erhält 252 Teile eines intensiven Blaupigments mit einem Alkaliblaugehalt von 76%, das leicht in eine Druckfarbe dispergiert werden kann. Man erhält die in Tabelle I aufgeführten Ergebnisse.

B e i s p i e l 21

Die bei den Beispielen 1 bis 19 erhaltenen Farbstoffe werden in schnell abbindenden, lithographischen, vollen Farbdruckfarben (quickset lithographic full color inks) dispergiert (1) durch Vormischen mit der Hand, (2) mit einem losen, nicht-mahlenden Mischdurchgang über eine Dreiwalzenmühle und (3) durch Mahlen auf einer Dreiwalzenmühle mit zwei engen Durchgängen; alternativ wird ein Teil der Farbstoffe (1) 20 min in einer Cowles Auflösungsvorrichtung vorgemischt und dann (2) zweimal durch eine Dreiwalzenmühle eng durchgegeben, wobei der Mischdurchgang weggelassen wird. Die Stärken bzw. Festigkeiten und Mahlgrade werden dann abgelesen. Die Stärke ist die Färbestärke gegenüber einer Druckfarbe, hergestellt durch Standarddirektfärbung (standard flushing) mit gleichem Alkaliblaugehalt. Die NPRI-Mahlgrade werden auf der NPRI-Mahlskala wie folgt abgelesen:

a/b - c.

a bedeutet den Meßwert bzw. die Vermessungsablesung, wo der dritte Kratzer, der mindestens 4 Meßdivisionen lang ist oder weitergeht, am Boden des Maßstabs bzw. der Vermessungsskala beginnt;

b bedeutet die Vermessungsablesung, wo der zehnte Kratzer, der mindestens 4 Meßeinheiten lang oder kontinuierlich ist, am Boden des Maßstabs beginnt; und

74-2034

2757815

c bedeutet das Teilchenfeld; die Bezeichnung sehr leicht, leicht, mäßig oder schwer, die dieser Bezeichnung folgt, betrifft die Dichte des Teilchenfeldes.

Dies ist ein normales Standardverfahren, das bei den Farberzeugern verwendet wird. Eine Druckfarbe hoher Qualität sollte keine Kratzer zeigen und vielleicht ein leichtes Teilchenfeld unter 2 oder 3 (10 ist die schlechteste, 0 die beste Ablesung) besitzen. Eine Druckfarbe niedrigerer Qualität kann eine niedrige drei Kratzer-Ablesung tolerieren und ein schwereres Teilchenfeld von 2 oder 3 oder vielleicht ein leichtes Feld den ganzen Weg bis 10.

Das National Printing Research Institute (NPRI)-Mahlmeßgerät ist ein Instrument, das bei den Farberzeugern zur Messung des Dispersionsgrades eines Pigments in einer Farbe vielfach verwendet wird. Es besteht aus einem genau maschinell bearbeiteten Metallblock mit zwei parallelen 15,24 x 1,27 (6 x 1/2) Wegen mit Tiefen, die zwischen 0,00254 cm (0,001 in.) am oberen Teil bis 0 variieren und auf einer Skala von 10 (tiefster) bis 0 geeicht sind, zusammen mit einem Metallstab. Eine Probe der Farbe, die gemessen werden soll, wird an den oberen Teil jedes Wegs gegeben und der Stab wird fest über die Farbe bis zum Boden des Wegs gezogen. Harte Pigmentteilchen werden von dem Stab gefangen und mit ihm herabgezogen, wobei ein Kratzer im Druckfarbweg auftritt. Weichere Teilchen, insbesondere unregelmäßig geformte, gleiten unter der Klinge und erscheinen als Flecken. Die Stelle, bei der die Kratzer oder Flecken beginnen, ist somit ein Anzeichen für die Größe der größten, vorhandenen Teilchen, während ihre Zahl ein relatives Maß bzw. Anzeichen ist, wie viele Teilchen einer gegebenen Teilchengröße vorhanden sind.

Tabelle I

Beispiel Nr.	Stärke %	Mahlgrad-1 enger Durchgang	Mahlgrad-2 enge Durchgänge
1	-2	0/0 - 10 leicht	0/0 - 0
2	-5	0/0 - 10 leicht	0/0 - 4 sehr leicht
3	+9	1/0 - 10 leicht	1/0 - 2 leicht
4	+7	2/0 - 10 mäßig	0/0 - 3 leicht
5	+4	3/0 - 10 mäßig	1/0 - 2 leicht
6	-5	2,5/0-10 leicht	0/0 - 3 leicht
7	-17	0/0 - 3 schwer, 10 leicht	0/0 - 3 leicht
8	-1	0/0 - 10 mäßig	0/0 - 2 sehr leicht
9	-5	3/0 - 10 schwer	0/0 - 5 schwer
10	+5	-	2/0 - 3 leicht
11	gleich	-	3/0 - 4 leicht
12	+5	-	0/0 - 1
13	+2	5/0 - 10 schwer	2/0 - 3 leicht
14	gleich	0/0 - 5 schwer	3/0 - 3 sehr leicht
15	+2	-	0/0 - 10 leicht
16	+3	-	3,5/2 - 10 schwer
17	-5	0/0 - 3 leicht	0/0 - 0
18A	-2	0/0 - 10 leicht	0/0 - 0
18B	-10	10/10 - 10 schwer	0/0 - 10 schwer
19	+10	1/0 - 10 schwer	0/0 - 1 leicht
20	+4	2/0 - 10 mäßig	0/0 - 1 leicht
Raven 35	-	4/1 - 8 schwer	3/0 - 4 leicht
Ruß	-	-	-

Ende der Beschreibung.

909826/0364<sup>24</sup>